

纺织染整助剂

# GMA 改性磷酸腺苷的制备及其对棉织物的阻燃整理

杨琪<sup>1</sup>, 王晓<sup>1\*</sup>, 刘雨铜<sup>1</sup>, 陈茹<sup>1</sup>, 李金<sup>2</sup>

(1. 大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034; 2. 大连工业大学 生物工程学院, 辽宁 大连 116034)

**摘要:** 采用甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 分别对一磷酸腺苷 (AMP)、二磷酸腺苷 (ADP)、三磷酸腺苷 (ATP) 进行改性, 制得了 3 种带有不饱和双键的阻燃单体 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA、ATP-m-GMA; 然后通过紫外光接枝法将 3 种阻燃单体分别接枝到棉织物上, 制备了光接枝 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA 和 ATP-m-GMA 阻燃棉织物; 对 3 种阻燃单体进行了结构表征和热稳定性分析, 并探究了 3 种阻燃单体光接枝阻燃棉织物的热稳定性、阻燃性能、燃烧行为和残炭结构。结果表明, 3 种磷酸腺苷通过 GMA 环氧基开环引入不饱和双键, 且具有良好的热稳定性。相比于原棉织物, 3 种阻燃棉织物的最大热降解速率分别降低了 60.0%、52.0%、60.0%, 极限氧指数由 16.1% 分别提升到 25.4%、27.4%、26.4%, 织物热释放速率 (HRR) 分别下降了 15.09%、60.47%、37.82%, 说明 3 种磷酸腺苷阻燃单体均有助于棉织物形成致密炭层, 阻止热量扩散, 获得良好的阻燃效果。其中, 光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物的增重率可达 22.4%, 燃烧后损毁长度缩短至 14.2 cm, 表现出更优异的阻燃性能。

**关键词:** 磷酸腺苷; 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 结构表征; 阻燃性能; 纺织染整助剂

中图分类号: TS195.592 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 01-0185-10

## Preparation of GMA modified adenosine phosphates and their application to flame retardant finishing of cotton fabric

YANG Qi<sup>1</sup>, WANG Xiao<sup>1\*</sup>, LIU Yutong<sup>1</sup>, CHEN Ru<sup>1</sup>, LI Qian<sup>2</sup>

(1. School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China; 2. School of Biological Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China)

**Abstract:** Three flame retardant monomers AMP-m-GMA, ADP-m-GMA and ATP-m-GMA with unsaturated double bond were synthesized from modification of adenosine monophosphate (AMP), adenosine diphosphate (ADP) and adenosine triphosphate (ATP) with glycidyl methacrylate (GMA), which were subsequently grafted onto cotton fabric via UV photografting to obtain photografted flame retardant cotton fabrics with AMP-m-GMA, ADP-m-GMA and ATP-m-GMA, respectively. The three flame retardant monomers were characterized for analysis on structure and thermal stability, followed by investigation on the thermal stability, flame retardant performance, combustion behavior and structure of residual carbon of three photografted flame retardant cotton fabrics. The results showed that unsaturated double bonds were introduced onto three adenosine phosphate monomers, which displayed good thermal stability, through ring-opening reaction of epoxy group of GMA. Compared with those of pristine cotton fabric, the maximum thermal degradation rate of the three flame-retardant cotton fabrics were decreased by 60.0%, 52.0% and 60.0%, the limit oxygen index increased from 16.1% to 25.4%, 27.4% and 26.4%, and the heat release rate of the fabrics decreased by 15.09%, 60.47%, 37.82%, respectively. These results indicated that three flame retardant adenosine phosphate monomers could help cotton fabric form dense carbon layer, prevent heat diffusion, and obtain good flame retardant effect. Among the three photografted

收稿日期: 2023-03-07; 定用日期: 2023-07-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230181

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51803017); 辽宁省教育厅 2021 年度科学研究经费项目 (面上项目) (LJKZ0530)

作者简介: 杨琪 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: yangqi0430@163.com。联系人: 王晓 (1980—), 女, 教授, E-mail: wangxiao@dpu.edu.cn。

flame retardant cotton fabrics, ADP-m-GMA flame retardant cotton fabric showed weight gain rate of 22.4% and damage length after burning reduced to 14.2 cm, demonstrating better flame retardancy.

**Key words:** adenosine phosphates; glycidyl methacrylate; structural characterization; flame retardant performance; dyeing and finishing auxiliaries

棉纤维作为一种天然纤维素纤维, 表面含有大量的亲水性羟基<sup>[1]</sup>, 因此棉织物具有良好的吸湿透气性、生物相容性、柔软性和染色性<sup>[2]</sup>, 因而被广泛应用于服装、家居纺织品等领域。但棉织物的极限氧指数 (LOI) 约为 18%, 高度易燃, 点燃后火焰迅速蔓延<sup>[3]</sup>, 限制了其应用, 因此棉织物的阻燃问题一直备受关注。然而, 传统的阻燃剂, 如溴系、氯系阻燃剂等, 在燃烧时会产生有毒物质, 对人类的健康和环境造成了潜在的威胁<sup>[4]</sup>, 因此, 绿色环保的阻燃剂成为阻燃领域的研究趋势和热点。

膨胀型阻燃剂作为一种新型环保阻燃材料受到了广泛关注, 其由碳源、酸源和气源组成, 高温下酸源促进碳源脱水炭化, 气源产生大量无毒且不可燃气体化合物, 碳源形成泡沫炭层<sup>[5]</sup>, 起到凝聚相和气相阻燃作用。核酸 (DNA 或 RNA) 作为生命体中最为基本的物质之一, 是三源一体的天然生物质膨胀型阻燃剂, 环境友好且具有良好的阻燃效果。ALONGI 等<sup>[6]</sup>尝试采用 DNA 作为新型阻燃剂涂覆在棉织物表面, 但阻燃耐久性较差。CAROSIO 等<sup>[7]</sup>通过层层自组装技术 (LBL) 将 DNA 和壳聚糖混合物应用于棉织物, 处理后的棉织物 LOI 值提高到 24.0%。ORTELLI 等<sup>[8]</sup>将 TiO<sub>2</sub> 悬浮液与 DNA 溶液混合制备了自组装 TiO<sub>2</sub>/DNA 系统, 并将其整理到棉织物上, 获得了良好的阻燃效果。由于 DNA 的双螺旋结构, 织物能吸附的 DNA 量是有限的。DNA 阻燃效果明显, 但其低阻燃耐久性和高阻燃成本限制了其进一步应用。磷酸腺苷作为 RNA 的基本组成单位, 属于小分子物质且价格较便宜, 作为阻燃剂同样具有良好的阻燃效果。本课题组<sup>[9-10]</sup>曾采用烯丙基溴或丙烯酰氯对一磷酸腺苷 (AMP) 进行改性制备阻燃单体, 并经紫外光引发接枝棉织物, 整理后棉织物的续燃和阴燃时间缩短至 0 s, 但增重率不高且垂直燃烧后几乎完全损毁。

因此, 本文采用甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 对 AMP、二磷酸腺苷 (ADP) 和三磷酸腺苷 (ATP) 进行改性, 制备 3 种阻燃单体 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA、ATP-m-GMA, 以增加阻燃单体中不饱和双键与磷酸腺苷阻燃母体之间连接基的长度, 降低阻燃功能侧基的空间位阻, 提高阻燃单体在棉织物上的接枝改性程度及其阻燃效果。对 3 种阻燃单体进行了结构表征及热性能分析, 并测试了阻燃整理

前后棉织物的热稳定性、阻燃性能、燃烧行为及物理机械性能, 以获得具有优良性能的生态阻燃棉织物。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

纯棉织物, 市售; AMP、ADP、ATP, 质量分数 98%, 成都化夏化学有限公司; 三甲苯甲酰二苯基氧化膦 (TPO)、GMA, 质量分数 98%, 北京百灵威科技有限公司; *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA), 质量分数 98%, 中国医药上海化学试剂公司; 质量分数 36%~38% 盐酸 (HCl)、氢氧化钾 (KOH)、二甲基亚砜 (DMSO)、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

PB203-N 型电子天平, 梅特勒-托利仪器有限公司; EMS-8A 型定时数显磁力搅拌器, 天津欧诺仪器仪表有限公司; SHZ-D(III) 型循环水式真空泵, 巩义市予华仪器有限责任公司; BAO-80A 型电热真空干燥箱, 上海旦顺实业有限公司; GZJ100F-XF-2 型紫外线辐射装置, 上海达特特殊光源有限公司; Spectrum One-B 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 PE 公司; Agilent 6550 型液相色谱高分辨飞行时间质谱仪, 安捷伦科技有限公司; JSM-6460LV 型扫描电子显微镜, 日本电子株式会社; TGA2 型热分析仪, 重庆尚立仪器设备有限公司; InVia Basis 型拉曼光谱仪, 英国雷尼绍公司; YG815 型垂直燃烧仪, 山东安丘经纬纺织仪器有限公司; LFY-606B 型数显氧指数测定仪, 山东纺织科学研究院; DKZ-450A 型电热恒温振荡水槽, 上海森信实验仪器有限公司; 6810 型锥形量热仪, 苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司; YG(B)026HC-500 型电子织物强力机, 山东莱州市电子仪器厂; YG461Z 型全自动透气性能测试仪, 中国宁波纺织仪器厂。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 阻燃单体的合成

将 3.0 g (7.7 mmol) AMP 加入到盛有 20 mL DMSO 的锥形烧瓶中, 在磁力搅拌器上搅拌 20 min, 缓慢滴入 1.1 mL 浓度为 0.1 mol/L 盐酸溶液, 再缓慢滴入 2.5 mL (19.25 mmol) GMA, 磁力搅拌 15 min 后将锥形烧瓶移入 95 °C 油浴锅中反应 6 h。反应结束后, 加入 50 mL 乙酸乙酯, 待锥形瓶底部有沉淀产生后进行抽滤, 再用 50 mL 二氯甲烷洗涤至不再

黏稠后置于 50 °C 真空烘箱干燥 4 h, 得到淡粉色固体即为 AMP-m-GMA 阻燃单体。

将 3.6 g (7.7 mmol) ADP 加入到盛有 20 mL DMSO 的锥形烧瓶中, 在磁力搅拌器上搅拌 20 min, 缓慢滴入 0.8 mL 浓度为 0.1 mol/L 的盐酸, 再缓慢滴入 3.5 mL (26.95 mmol) GMA, 磁力搅拌 15 min 后将锥形烧瓶移入 95 °C 油浴锅中反应 6 h。反应结束后加入 50 mL 乙酸乙酯, 待锥形瓶底部有沉淀产生后进行抽滤, 再用 50 mL 二氯甲烷洗涤至不再黏稠后置于 50 °C 真空烘箱干燥 4 h, 得到淡黄色固体即为 ADP-m-GMA 阻燃单体。

将 4.2 g (7.7 mmol) ATP 加入到盛有 20 mL DMSO 的锥形烧瓶中, 在磁力搅拌器上搅拌 20 min, 加入 1.1 g (19.64 mmol) KOH, 再缓慢滴入 4.1 mL (31.57 mmol) GMA, 磁力搅拌 15 min 后将锥形烧瓶移入 105 °C 油浴锅中反应 6 h。反应结束后, 加入 50 mL 乙酸乙酯, 待锥形瓶底部有沉淀产生后进行抽滤, 再用 50 mL 二氯甲烷洗涤至不再黏稠后置于 50 °C 真空烘箱干燥 4 h, 得到深黄色固体即为 ATP-m-GMA 阻燃单体。

### 1.2.2 光接枝阻燃棉织物的制备

将 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA 或 ATP-m-GMA 阻燃单体溶于置于 15 mL 离心管的 9 mL 去离子水中, 同时加入光引发剂 TPO 甲醇溶液 (将占 2 g 阻燃单体质量 5% 的 TPO 溶于置于 1.5 mL 离心管的 1 mL 甲醇中)、交联剂 MBA (用量为阻燃单体质量的 5%), 50 °C 下浸润棉织物 (10 cm×30 cm 的平纹棉织物, 恒重 3 g) 30 min (棉织物上阻燃单体水溶液质量分数约为 50%), 然后紫外光照射 5 min 后放入 110 °C 烘箱烘 50 min, 水洗后置于 110 °C 烘箱中烘干至恒重得到光接枝 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA 或 ATP-m-GMA 阻燃棉织物, 备用。

增重率<sup>[11]</sup>计算公式如下:

$$\text{增重率}/\% = (m - m_0) / m_0 \times 100 \quad (1)$$

式中:  $m_0$ 、 $m$  分别为棉织物光接枝前后的质量, g。

### 1.3 结构表征与性能测试

采用红外光谱仪对 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA 和 ATP-m-GMA 3 种阻燃单体的分子结构进行表征。采用质谱仪对 3 种阻燃单体进行 ESI 电喷雾质谱负向扫描测试, 分析其相对分子质量。采用扫描电子显微镜对光接枝前后棉织物及其残炭进行表面形貌观察和元素分析。采用热分析仪对阻燃单体和光接枝前后棉织物的热稳定性进行分析, 测量温度范围为 40~800 °C, 升温速率为 20 °C/min。采用拉曼光谱仪在室温下对棉织物和光接枝阻燃棉织物的残炭进行测试, 激光源波长为 532 nm。根据 GB/T 5455—2014《纺织品 燃烧性能 垂直方向损毁长度、阴燃和续燃时间的测定》, 使用垂直燃烧仪测定光接枝前

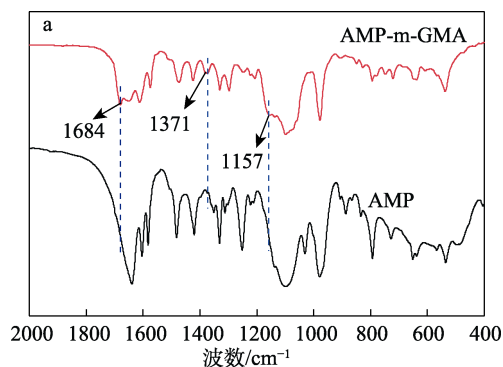
后棉织物的阴燃时间、续燃时间和损毁长度。根据 GB/T 5454—1997《纺织品 燃烧性能试验 氧指数法》, 使用数显氧指数测定仪测定光接枝前后棉织物的 LOI, 平行实验 5 次, 结果取平均值±标准偏差。根据 AATCC—124《织物经多次家庭洗涤后的外观平整度》中洗涤标准, 将各种光接枝阻燃棉织物放入 40 °C 的电热恒温振荡水槽中, 转速为 110 r/min, 洗液的皂片质量浓度为 2 g/L, 浴比为 1:50 (g:mL), 洗涤 2 min, 在 60 °C 烘干后测试光接枝前后棉织物的阻燃耐久性。根据 ISO 5660-1:2015, 采用锥形量热仪对棉织物和光接枝阻燃棉织物的燃烧行为进行测试, 辐射通量为 35 kW/m<sup>2</sup>。根据 GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能 第 1 部分: 断裂强力和断裂伸长率的测定 (条样法)》, 使用电子织物强力机测定光接枝前后棉织物的机械性能。根据 GB/T 5453—1997《纺织品 织物透气性的测定》, 使用全自动透气性能测试仪测定光接枝前后棉织物的透气性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻燃单体的化学结构分析

#### 2.1.1 红外光谱分析

图 1 为 AMP 和 AMP-m-GMA、ADP 和 ADP-m-GMA 以及 ATP 和 ATP-m-GMA 的红外光谱。图 1 中, 对比 3 种磷酸腺苷, 3 种阻燃单体均出现了新的特征峰, 其中, AMP-m-GMA、ADP-m-GMA 和 ATP-m-GMA 分别于 1684、1639 和 1653 cm<sup>-1</sup> 处出现对应于—C=CH<sub>2</sub> 中 C=C 键的伸缩振动峰<sup>[12]</sup>, 分别于 1157、1171 和 1138 cm<sup>-1</sup> 处出现对应于酯基中与羰基共碳的 C—O 键的伸缩振动峰<sup>[13]</sup>; AMP-m-GMA 和 ATP-m-GMA 分别于 1371 和 1379 cm<sup>-1</sup> 处出现对应于—CH—OH 中 C—H 键的弯曲振动峰<sup>[14]</sup>, ADP-m-GMA 于 1297 cm<sup>-1</sup> 处出现对应于—C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> 中 CH<sub>2</sub> 的面内弯曲振动峰。由此可知, GMA 环氧基开环分别与 3 种磷酸腺苷反应, 在磷酸腺苷中引入不饱和双键, 合成了 3 种阻燃单体 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA 和 ATP-m-GMA。



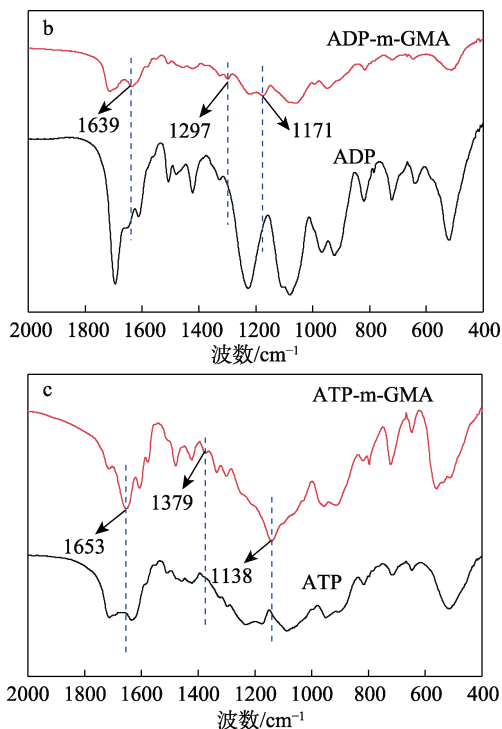


图 1 3 种磷酸腺苷与 3 种阻燃单体的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of three adenosine phosphate and three flame retardant monomers

2.1.2 质谱分析

图 2 为 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA 以及 ATP-m-GMA 的质谱图。图 2 中，在 AMP-m-GMA 质谱图中出现了质荷比为 488.1 的分子离子特征峰，其中 AMP 相对分子质量约为 347，甲基丙烯酸酯基的相对分子质量约为 143，说明 AMP 与 GMA 发生了一取代反应，对应的产物相对分子质量为 489，AMP 的氨基与羟基均可能与 GMA 反应，合成机理如图 3a 所示；ADP-m-GMA 质谱图中出现了质荷比为 568.1、710.1、852.2 的分子离子特征峰，其中 ADP 的相对分子质量为 427，ADP 与 GMA 发生一、二、三取代反应对应的产物相对分子质量分别为 569、711、853，说明 ADP 的氨基和羟基都能与 GMA 反应，发生了 3 种取代反应，合成机理如图 3b 所示；ATP-m-GMA 质谱图中出现了质荷比为 648.2 的分子离子特征峰，其中 ATP 的相对分子质量为 507，

说明 ATP 与 GMA 发生了一取代反应，对应的产物相对分子质量为 649，ATP 的氨基与羟基均可能与 GMA 发生反应，合成机理如图 3c 所示。在 3 个质谱图中分子离子峰的丰度低，有可能是因为对于碳数较多、碳链较长的分子来说，裂解几率高，在电子束轰击过程中有部分单体分子被轰击成碎片，导致质谱图中分子离子峰的丰度低。

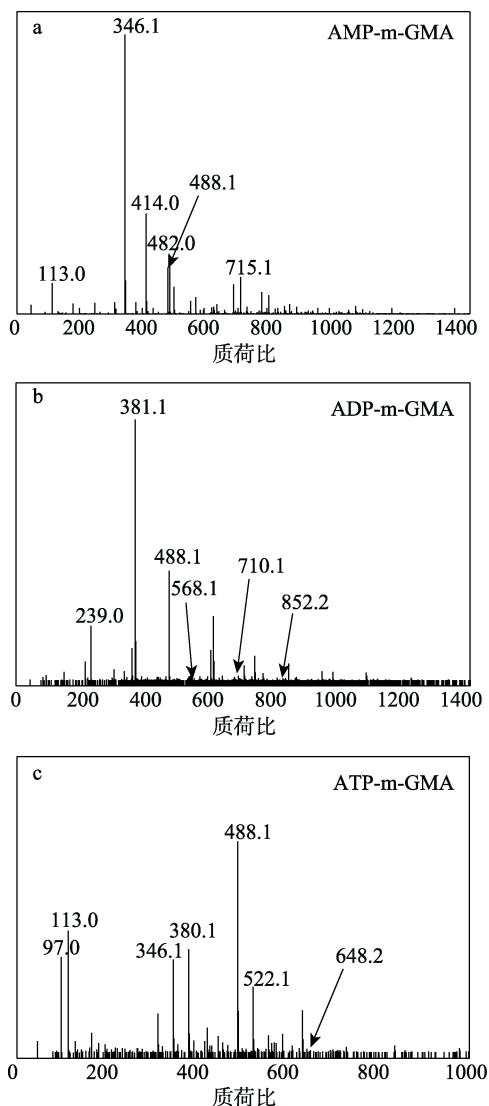
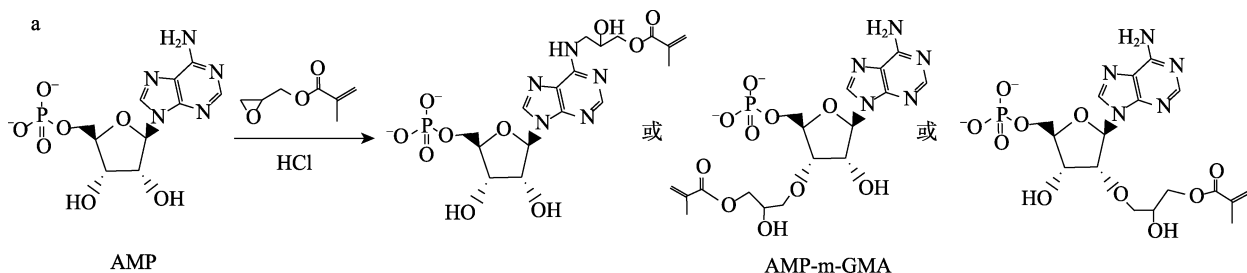


图 2 3 种阻燃单体的质谱谱图  
Fig. 2 Mass spectra of three flame retardant monomers



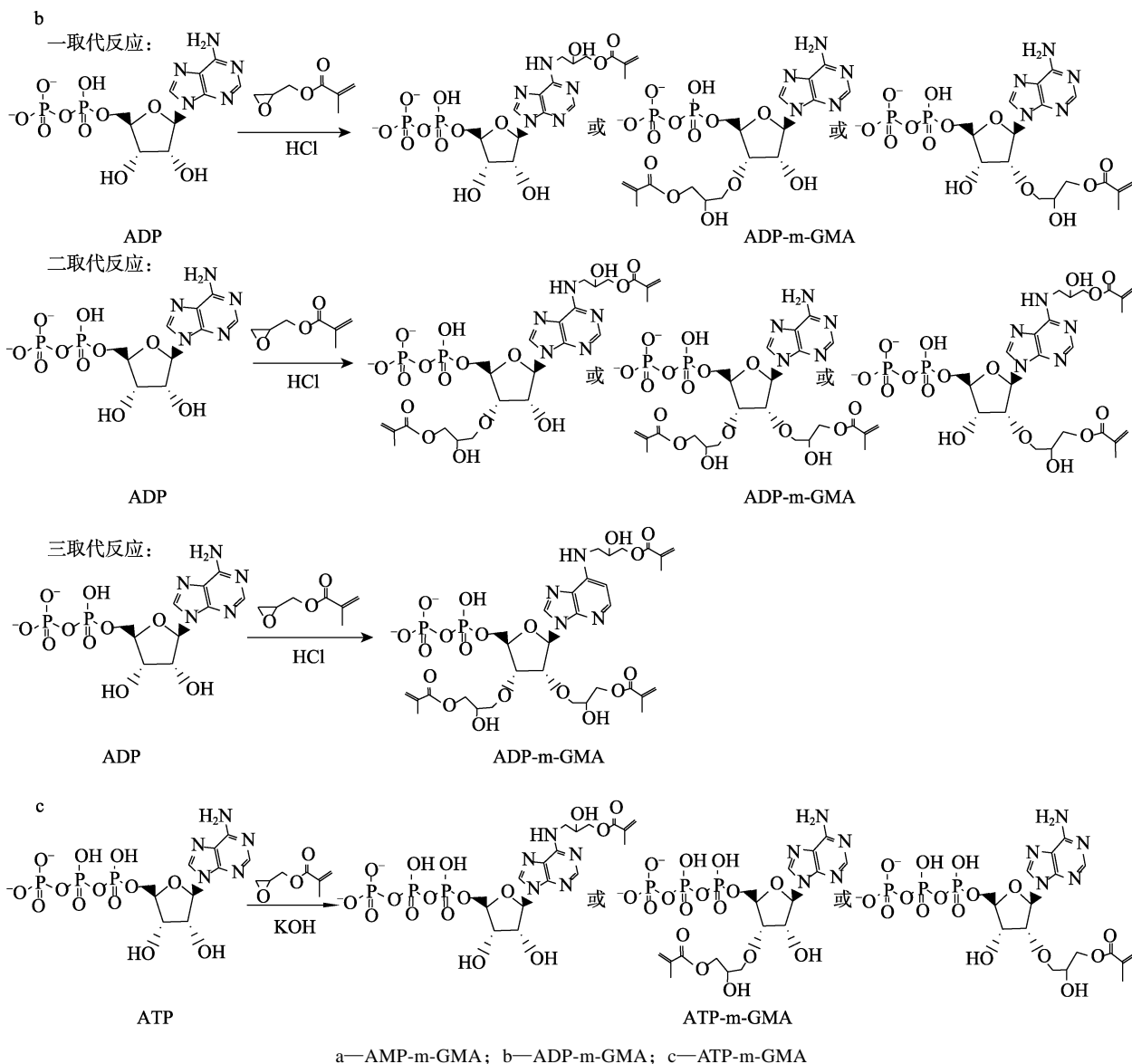
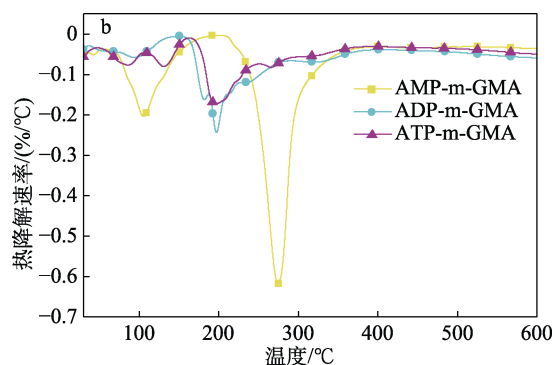
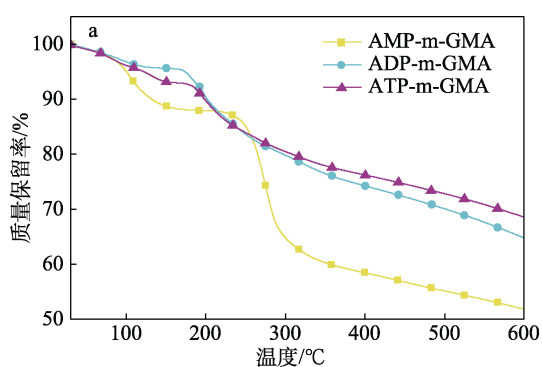


图 3 3 种阻燃单体的合成机理

Fig. 3 Synthesis mechanism of three flame retardant monomers

## 2.2 阻燃单体的热稳定性分析

图 4 为 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA 和 ATP-m-GMA 的 TG 和 DTG 曲线。由图 4 可知, 3 种磷酸腺苷阻燃单体的主要裂解阶段为 173~315 °C, 最大热降解速率分别为 0.6%/°C、0.2%/°C、0.2%/°C, 具有良好的热稳定性。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 4 3 种阻燃单体的热分析曲线

Fig. 4 Thermal analysis curves of three flame retardant monomers

在 600 °C 时, ADP-m-GMA 和 ATP-m-GMA 的失重率分别为 35.3%、31.5%, 低于 AMP-m-GMA

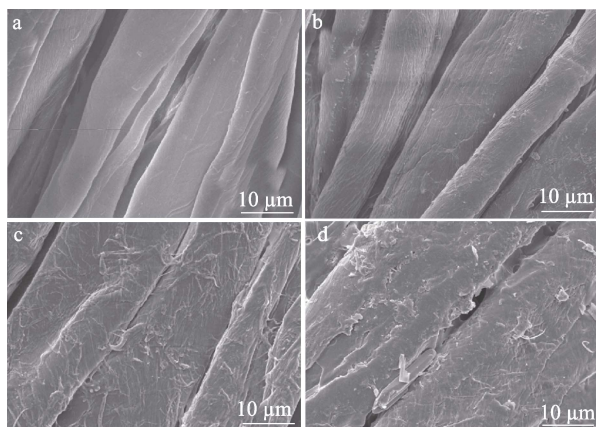


的失重率 (48.3%), 说明 3 种阻燃单体本身均具有较好的成炭能力, 而更多的含磷组分能够更好地催化成炭, 具有更好的阻燃性能。

### 2.3 阻燃单体光接枝棉织物的性能分析

#### 2.3.1 阻燃单体光接枝棉织物的表面形貌

光接枝前后棉织物的 SEM 图见图 5。从图 5a 原棉织物的 SEM 图可以看出, 原棉纤维比较光滑平整。而图 5b~d 显示, 经过光接枝阻燃整理后的棉纤维表面变得粗糙, 其中光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物和光接枝 ATP-m-GMA 阻燃棉织物更为明显, 棉纤维表面存在条状或块状覆盖物且纤维间有黏连现象, 说明阻燃单体经紫外光引发在棉织物上发生了接枝聚合。图 6 为以 ADP-m-GMA 单体为代表的光接枝阻燃棉织物的能谱 (EDS) 图。可以看出, 经阻燃整理后棉织物表面除 C、O 元素外, 还存在 N、P 元素, 且分布均匀。从 EDS 扫描结果得出光接枝前后棉织物的元素质量分数, 结果如表 1 所示。



a—原棉织物; b—光接枝 AMP-m-GMA 阻燃棉织物; c—光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物; d—光接枝 ATP-m-GMA 阻燃棉织物

图 5 光接枝前后棉织物的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of cotton fabrics before and after photografting

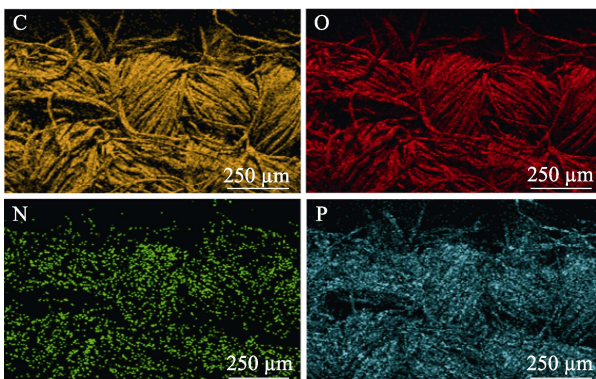


图 6 光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物的 EDS 谱图

Fig. 6 EDS images of ADP-m-GMA photografted flame retardant cotton fabric

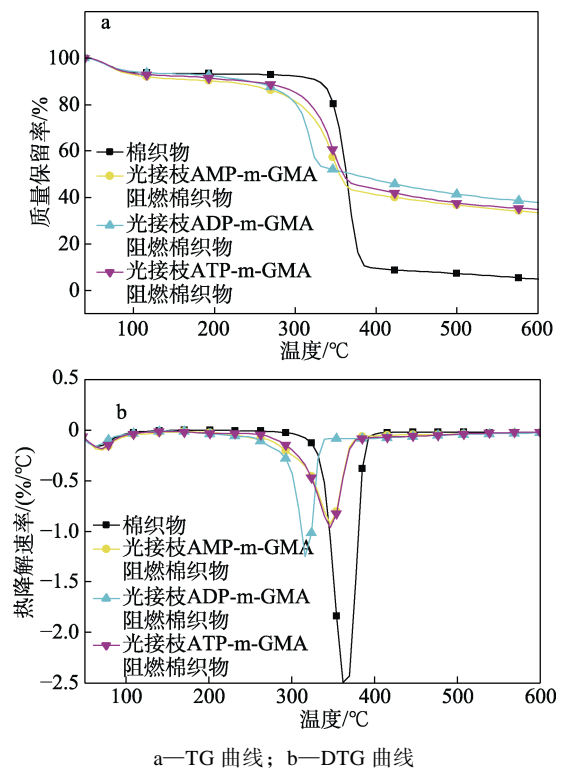
表 1 光接枝前后棉织物的主要元素质量分数  
Table 1 Element mass fraction of cotton fabric before and after photografting

样品	质量分数/%			
	C	O	N	P
原棉织物	49.25	50.75	0	0
光接枝 AMP-m-GMA 阻燃棉织物	48.47	47.55	2.94	1.04
光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物	47.42	45.44	3.64	3.58
光接枝 ATP-m-GMA 阻燃棉织物	49.71	45.13	3.49	1.67

由表 1 可知, 光接枝 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA、ATP-m-GMA 阻燃棉织物的 P 元素质量分数分别为 1.04%、3.58% 和 1.65%。综上可知, 阻燃单体聚合物比较均匀地分布在棉纤维表面, 且光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物表面的 P 元素更多, 而更多的含 P 组分在阻燃体系中可以提高阻燃性能。

#### 2.3.2 阻燃单体光接枝棉织物的热稳定性

采用 TG 和 DTG 曲线分析光接枝前后棉织物的热稳定性, 结果如图 7 所示。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 7 光接枝前后棉织物的热分析曲线

Fig. 7 Thermal analysis curves of cotton fabric before and after photografting

由图 7 可知, 在低于 100 °C 的初始阶段, 织物有约 5% 的热失重, 这是由于水分子的蒸发引起的。原棉织物裂解主要发生在 323~385 °C, 该阶段质量损失大、损失速率快, 产生大部分裂解物, 纤维素受热分解形成左旋葡萄糖及其分解产物, 如 CO<sub>2</sub>、CO 等小分子产物和焦炭<sup>[15-17]</sup>。相比于原棉织物的最大热降解速率温度 ( $T_{max}$ , 362 °C)、最大热降解速率

( $R_{\max}$ , 2.5%/°C)、失重率(95.2%), 光接枝 AMP-m-GMA、ATP-m-GMA、ADP-m-GMA 阻燃棉织物的  $T_{\max}$  分别降至 347、316、347 °C,  $R_{\max}$  分别降至 1.0%/°C、1.2%/°C、1.0%/°C(与原棉织物相比, 分别降低了 60.0%、52.0%和 60.0%), 失重率分别降低至 66.5%、62.1%、65.1%。这是由于阻燃单体接枝聚合物在升温过程中先于纤维素分子链发生了热分解, 生成了磷酸类化合物, 促使接枝聚合物碳源和纤维素炭化, 在纤维表面形成残炭<sup>[18]</sup>, 隔绝热量, 抑制了纤维的进一步裂解, 提高了棉织物的热稳定性。

### 2.3.3 阻燃单体光接枝棉织物的阻燃性能

光接枝前后棉织物的阻燃性能数据如表 2 所示。由表 2 可知, 原棉织物垂直燃烧后全部燃尽, 仅存在少量絮状物, 阴燃时间 4.8 s, 续燃时间 41.2 s, LOI 值为 16.1%(讨论时均使用平均值, 下同)。光接枝 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA、ATP-m-GMA 阻燃棉织物燃烧后均有较致密的炭层形成, 能够保持织物的完整结构, 阴燃、续燃时间均缩短到 0 s, LOI 值分别提升到 25.4%、27.4%、26.4%, 表明阻燃单体的作用使棉织物获得良好的阻燃性能。且光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物损毁长度缩短至 14.2 cm, 呈现出更好的阻燃效果。这是由于 ADP-m-GMA

阻燃单体较 AMP-m-GMA 阻燃单体多了一个磷酸基团, 增重率由 19.1% 上升至 22.4%, 而 ATP-m-GMA 阻燃单体虽较 ADP-m-GMA 阻燃单体多了一个磷酸基团, 但具有更大的空间位阻, 增重率下降至 20.6%, 阻燃效果降低。光接枝阻燃棉织物洗涤后的 LOI 测试结果如表 3 所示。由表 3 可知, 随着洗涤次数的增加, 光接枝阻燃棉织物的 LOI 均有所下降, 说明有部分接枝聚合物可能物理吸附于棉纤维表面。当洗涤 15 次后, 光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物的 LOI 为 24.3%, 呈现出良好的阻燃耐久性。

表 2 光接枝前后棉织物的阻燃性能

Table 2 Flame retardancy of cotton fabric before and after photografting

样品	阴燃时间/s	续燃时间/s	LOI 值/%	损毁长度/cm	增重率/%
原棉织物	4.8	41.2	16.1±0.4	30.0	—
光接枝 AMP-m-GMA 阻燃棉织物	0	0	25.4±0.1	30.0	19.1
光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物	0	0	27.4±0.2	14.2	22.4
光接枝 ATP-m-GMA 阻燃棉织物	0	0	26.4±0.2	30.0	20.6

表 3 光接枝阻燃棉织物洗涤后的 LOI

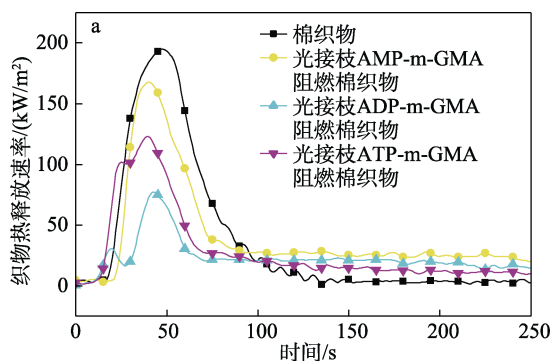
Table 3 LOI of photografted flame retardant cotton fabrics after washing

样品	LOI 值/%				
	未洗涤	洗涤 1 次	洗涤 5 次	洗涤 10 次	洗涤 15 次
光接枝 AMP-m-GMA 阻燃棉织物	27.0±0.2	25.4±0.1	23.7±0.1	23.0±0.2	22.4±0.3
光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物	27.8±0.2	27.4±0.2	25.8±0.1	24.7±0.1	24.3±0.1
光接枝 ATP-m-GMA 阻燃棉织物	27.5±0.1	26.4±0.2	24.8±0.2	23.4±0.1	23.0±0.1

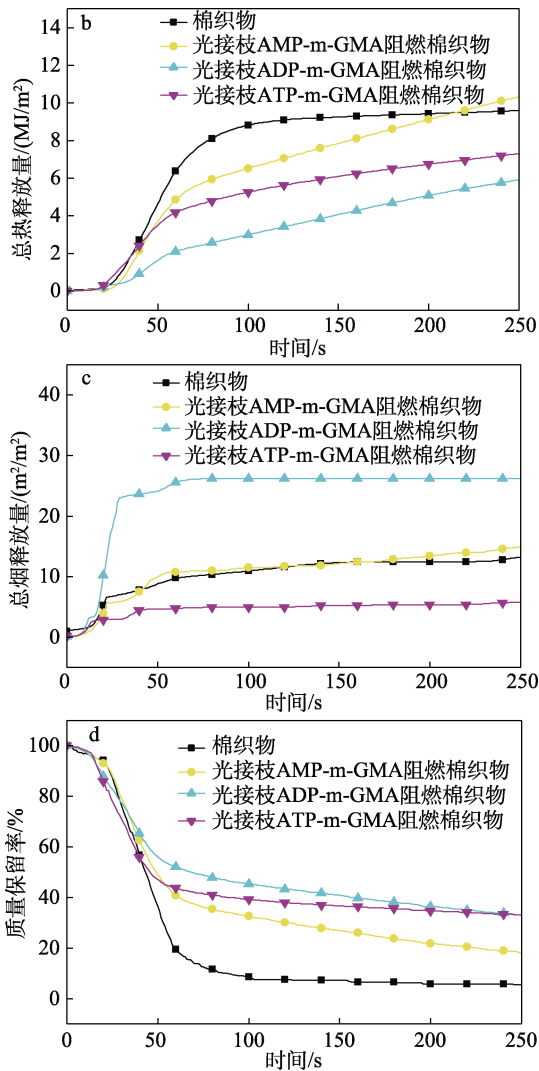
### 2.3.4 阻燃单体光接枝棉织物的燃烧行为

采用锥形量热法<sup>[19]</sup>进一步分析光接枝前后棉织物的燃烧行为, 图 8 和表 4 为织物热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)、织物的总烟释放量(TSR)及织物燃烧后残炭量的曲线和相关数据。从图 8a、b 和表 4 可以看出, 光接枝阻燃整理后棉织物的 HRR 和 THR 大致呈现下降趋势。其中, 光接枝 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA、ATP-m-GMA 阻燃棉织物的 HRR 分别较原棉织物下降了 15.09%、60.47%、37.82%, 说明阻燃单体聚合物有助于棉纤维形成致密炭层, 阻止了热量的扩散<sup>[20]</sup>。从图 8c 可看出, 光接枝 AMP-m-GMA 阻燃棉织物的 TSR 接近原棉织物, 而光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物的 TSR 明显高于原棉织物, 说明其在燃烧过程产生了更多的 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 等难燃气体, 表现出较大的烟雾释放量, 从而稀释了可燃气体浓度, 更好

地起到了气相阻燃的效果<sup>[21]</sup>。从图 8d 可以看出, 阻燃整理棉织物的残炭量相比于原棉织物均有所增多, 其中光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物的残炭量由 5.54% 上升至 33.14%, 说明整理后棉织物中更多的含磷组分可以促进生成更多的残炭, 炭层包裹在纤维表面, 从而起到了更好的凝聚相阻燃作用。







a—HRR; b—THR; c—TSR; d—TG

图 8 光接枝前后棉织物的锥形量热分析曲线

Fig. 8 Cone calorimetric analysis curves of cotton fabric before and after photografting

表 4 光接枝前后棉织物的锥形量热分析数据

Table 4 Cone calorimetric analysis data of cotton fabric before and after photografting

样品	HRR/ (kW/m <sup>2</sup> )	THR/ (MJ/m <sup>2</sup> )	TSR/ (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	残炭量/ %
原棉织物	198.05	9.94	13.19	5.54
光接枝 AMP-m-GMA 阻燃棉织物	168.16	11.05	14.95	18.27
光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物	78.28	6.64	26.27	32.99
光接枝 ATP-m-GMA 阻燃棉织物	123.15	7.75	5.92	33.14

2.3.5 阻燃单体光接枝棉织物的物理机械性能

表 5 为光接枝前后棉织物的物理机械性能测试结果。由表 5 可知，光接枝阻燃棉织物的断裂强力较原棉织物均有所下降，分别下降了 21.13%、34.17%、26.61%。这可能是由于接枝聚合物的存在

使棉纤维在拉伸过程中受力不均匀，导致断裂强力下降<sup>[22]</sup>。断裂伸长率有所增加，但变化不大。相比于原棉织物，光接枝 AMP-m-GMA 阻燃棉织物中纤维间黏连现象少而透气率变化小，而光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物和光接枝 ATP-m-GMA 阻燃棉织物的透气率较原棉织物分别降低了 14.99% 和 11.65%，这是由于阻燃单体接枝聚合物分布于纤维上或纤维间，阻碍了气流的通过。

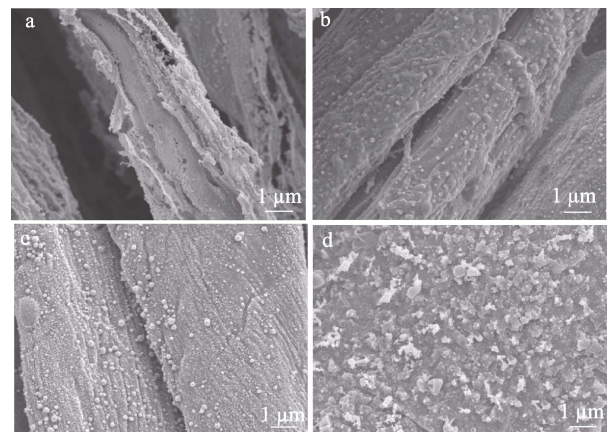
表 5 光接枝前后阻燃棉织物的物理机械性能

Table 5 Physical and mechanical properties of cotton fabric before and after photografting

样品	断裂强力/ N	断裂伸长 率/%	透气率/ (mm/s)
原棉织物	351.00	9.85	230.10
光接枝 AMP-m-GMA 阻燃棉织物	276.85	15.47	237.40
光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物	231.06	12.17	195.60
光接枝 ATP-m-GMA 阻燃棉织物	257.59	4.86	203.30

2.4 阻燃单体光接枝棉织物的残炭结构

图 9 为光接枝前后棉织物残炭的 SEM 图。从图 9a 可以看出，原棉织物残炭内部结构疏松，无法保持完整的纤维骨架。



a—原棉织物; b—光接枝 AMP-m-GMA 阻燃棉织物; c—光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物; d—光接枝 ATP-m-GMA 阻燃棉织物

图 9 光接枝前后棉织物残炭的 SEM 图

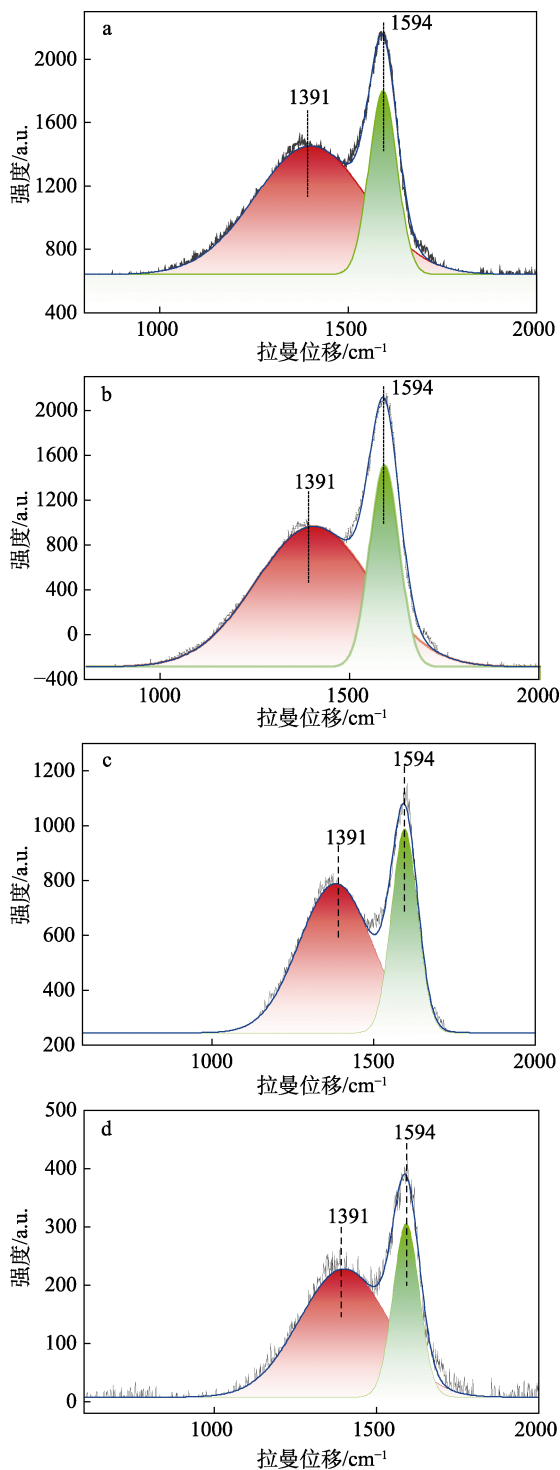
Fig. 9 SEM images of char residue of cotton fabric before and after photografting

而图 9b~d 显示，光接枝阻燃棉织物在燃烧后仍保持棉纤维的基本形态，结构较致密，出现了膨胀现象且表面有小气泡状物产生。这是由于磷酸腺苷阻燃单体接枝聚合物中的磷酸基团作为酸源，高温下促使自身碳源（五碳糖）和纤维素炭化，在纤维表面生成致密的隔热炭层，降低了棉纤维的热解速



率;含氮碱基作为气源,受热时产生的不可燃气体向外释放,导致炭层膨胀出现气泡状物,且在一定程度上稀释了氧气及可燃气体的浓度,抑制了燃烧<sup>[23]</sup>,从而起到了膨胀阻燃的作用。

图 10 为光接枝前后棉织物残炭的拉曼光谱图。



a—原棉织物; b—光接枝 AMP-m-GMA 阻燃棉织物; c—光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物; d—光接枝 ATP-m-GMA 阻燃棉织物

图 10 光接枝前后棉织物的残炭拉曼光谱图

Fig. 10 Raman spectra of char residue of cotton fabrics before and after photografting

由图 10 可知,对原棉织物、光接枝 AMP-m-GMA 阻燃棉织物、光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物、光接枝 ATP-m-GMA 阻燃棉织物进行了分峰处理,计算 D 峰( $1391\text{ cm}^{-1}$ )与 G 峰( $1594\text{ cm}^{-1}$ )的拟合面积比值( $R$ )分别为 2.81、2.74、2.05、2.49。 $R$  可以很好地反映碳材料的石墨化程度,通常  $R$  越低,石墨化效果越好<sup>[24]</sup>。结果表明,3 种阻燃单体接枝聚合物均能促进燃烧过程中石墨化炭层的形成,提高棉织物的阻燃性能。其中,光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物的  $R$  最小,膨胀炭层结构更为致密,与燃烧行为中织物残炭量分析一致,具有更好的阻燃效果。

### 3 结论

(1) 采用 GMA 改性 AMP、ADP 和 ATP,合成 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA 和 ATP-m-GMA 3 种磷酸腺苷阻燃单体。红外光谱、质谱及热分析结果表明,GMA 通过环氧基开环反应在磷酸腺苷中成功引入不饱和双键;合成的 AMP-m-GMA 是 AMP 和 GMA 发生一取代反应的产物,ADP-m-GMA 是 ADP 和 GMA 发生一取代反应、二取代反应、三取代反应的混合产物,ATP-m-GMA 是 ATP 和 GMA 发生一取代反应的产物;3 种阻燃单体均具有较好的成炭能力。

(2) 阻燃单体接枝棉织物使纤维表面变得粗糙且纤维间出现黏连,N、P 元素在纤维表面均匀分布。相比于原棉织物,光接枝 AMP-m-GMA、ADP-m-GMA、ATP-m-GMA 阻燃棉织物的续燃时间和阴燃时间均缩短到 0 s,LOI 值分别达到 25.4%、27.4%、26.4%,HRR 较原棉织物分别下降了 15.09%、60.47%、37.82%,达到抑制织物热量释放的效果。其中,光接枝 ADP-m-GMA 阻燃棉织物的 LOI 值、残炭量、TSR 和残炭石墨化程度更高,表现出更好的膨胀阻燃效果。GMA 改性磷酸腺苷阻燃单体的制备为绿色膨胀型阻燃剂的开发以及对棉织物的生态阻燃提供了新途径。

### 参考文献:

- [1] WANG L J (王路杰). Study on surface structure regulation and properties of cotton fabric by quaternary ammonium salt[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学), 2022.
- [2] LING C, GUO L M. Preparation of a flame-retardant coating based on solvent-free synthesis with high efficiency and durability on cotton fabric[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 230: 115648.
- [3] GAO D G, LI R, LV B, *et al.* Flammability, thermal and physical-mechanical properties of cationic polymer/montmorillonite composite on cotton fabric[J]. Composites Part B, 2015, 77: 329-337.
- [4] ZHANG J J, CHEN B, LIU J, *et al.* Multifunctional antimicrobial and flame retardant cotton fabrics modified with a novel *N,N*-di(ethyl phosphate) biguanide[J]. Cellulose, 2020, 27: 7255-7269.
- [5] TANG S (汤朔), JIN Y J (靳玉娟), QIAN L J (钱立军). Research

- progress in intumescent flame retardant[J]. *China Plastics* (中国塑料), 2012, 26(8): 1-8.
- [6] ALONGI J, CARLETOO R A, DI BLASIO A. DNA: A novel, green, natural flame retardant and suppressant for cotton[J]. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 2013, 1(15): 4779-4785.
- [7] CAROSIO F, DI BLASIO A, ALONGI J, *et al.* Green DNA-based flame retardant coatings assembled through layer by layer[J]. *Polymer*, 2013, 54(19): 5148-5153.
- [8] ORTELLI S, MALUCELLI G, BLOSI M, *et al.* NanoTiO<sub>2</sub>@DNA complex: A novel eco, durable, fire retardant design strategy for cotton textiles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 546: 174-183.
- [9] LI Z B (李振宝). Preparation and properties of synergistic flame retardant cotton fabric based on adenine nucleotide/amino acid[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University (大连工业大学), 2020.
- [10] HAO Y (郝燕), WANG X (王晓), LI Z B (李振宝), *et al.* Modification of nucleotide and flame retardant treatment of cotton fabric via photografting[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University (大连工业大学学报)*, 2021, 40(2): 145-148.
- [11] TAO W (陶皖). Preparation and properties of a new flame retardant polyacrylonitrile fabric containing phosphorus and nitrogen elements[D]. Deyang: Civil Aviation Flight University of China (中国民用航空飞行学院), 2022.
- [12] TIAN Y (田冶), DUAN C L (段春来), ZHOU T (周霆), *et al.* Synthesis of glycidyl methacrylate-styrene-acrylonitrile terpolymers[J]. *China Plastics Industry* (塑料工业), 2009, 37(11): 6-8.
- [13] WEI M (魏铭), CHEN L (陈林), LIU X F (刘晓芳), *et al.* Study on the synthesis of glycidyl methacrylate by esterification and ring-closing reaction[J]. *Thermosetting Resin* (热固性树脂), 2015, 30(2): 22-26.
- [14] GUO M (郭明), CHU X D (褚旭东), WANG C P (王春鹏), *et al.* Preparation and characterization of cellulose-based materials containing single-stranded DNA[J]. *Polymer Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 2014, 30(4): 148-153.
- [15] LIAO Y F (廖艳芬), WANG S R (王树荣), LUO Z Y (骆仲泱), *et al.* Research on cellulose rapid pyrolysis[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)* [浙江大学学报(工学版)], 2003, 37(5): 86-91, 105.
- [16] ZHANG Q (张强), HUANG N H (黄年华), XU Y C (徐有才). Study on the thermal degradation kinetics of cotton fiber[J]. *Journal of Textile Research* (纺织学报), 2008, 29(2): 15-19.
- [17] ZHU P, SUI S Y, WANG B, *et al.* A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY-GC-MS[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 17(2): 645-655.
- [18] WAN C Y, ZHANG G X, ZHANG F X. A novel guanidine ammonium phosphate for preparation of a reactive durable flame retardant for cotton fabric[J]. *Cellulose*, 2020, 27(6): 3469-3483.
- [19] ZOU X (邹旭), WANG Q Q (王倩倩), ZHU P (朱平). Synthesis of phosphorus-nitrogen flame retardant and the properties of treated cotton fabrics by it[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2020, 37(4): 815-820, 833.
- [20] LING C (凌超). Flame retardant composite finishing of cotton fabric based on hyperbranched polyester derivatives[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2022.
- [21] LI J F (李金凤). Preparation of phosphorus-nitrogen flame retardant and its properties in cotton fabrics[D]. Jilin: Jilin Institute of Chemical Technology (吉林化工学院), 2022.
- [22] WEI M M (魏明明), WANG X (王晓), WEI J (魏菊), *et al.* Biological flame retardant and durable finishing of silk fabric by adenosine phosphate[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2022, 39(5): 1028-1034.
- [23] ZHANG M (张咪), LI J W (李嘉玮), WANG X L (王新龙). Study on the design and flame retardant performance of a novel ternary intumescent flame retardant[J]. *Plastics Additives* (塑料助剂), 2018, 130(4): 41-45.
- [24] SHI J J (史俊姣). Preparation of phosphorus-nitrogen silicon flame-retardant coating and its application in cotton fabric[D]. Guilin: Guilin University of Technology (桂林理工大学), 2022.
- (上接第 173 页)
- [13] CHEN J, HUANG K L, LIU S Q. Hydrothermal preparation of octadecahedron Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin film for use in an electrochemical supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 55(1): 1-5.
- [14] SU Z J (苏紫荆), LIU Y F (刘远峰), SUN Y X (孙亚昕), *et al.* Research progress of nanomaterials promoting microbial extracellular electron transfer[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2023, 40(4): 791-801.
- [15] PENG X H, YU H B, WANG X, *et al.* Enhanced performance and capacitance behavior of anode by rolling Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> into activated carbon in microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121: 450-453.
- [16] GU L P, HUANG B, XU Z X, *et al.* Dissolved organic matter as a terminal electron acceptor in the microbial oxidation of steroid estrogen[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 26-33.
- [17] HUANG B, FU G, HE C W, *et al.* Ferroferric oxide loads humic acid doped anode accelerate electron transfer process in anodic chamber of bioelectrochemical system[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 851: 64-66.
- [18] YUAN Y, CAI X X, WANG Y Q, *et al.* Electron transfer at microbe-humic substances interfaces: Electrochemical, microscopic and bacterial community characterizations[J]. *Chemical Geology*, 2017, 456: 1-9.
- [19] LIU G Z, LUIS E, GOODING J J. The fabrication of stable gold nanoparticle-modified interfaces for electrochemistry[J]. *Langmuir*, 2011, 27(7): 4176-4183.
- [20] NAKAMURA R, KAI F, OKAMOTO A, *et al.* Self-constructed electrically conductive bacterial networks[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, 48(3): 508-511.
- [21] PAN Q M, WANG H B, JIANG Y H. Covalent modification of natural graphite with lithium benzoate multilayers via diazonium chemistry and their application in lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(4): 754-760.
- [22] LU Z H, GIRGUIS P, LIANG P, *et al.* Biological capacitance studies of anodes in microbial fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2015, 38(7): 1325-1333.
- [23] REDDY M V, SRIKANTH S, MOHAN S V, *et al.* Phosphatase and dehydrogenase activities in anodic chamber of single chamber microbial fuel cell (MFC) at variable substrate loading conditions[J]. *Bioelectrochemistry*, 2010, 77(2): 125-132.
- [24] HE H, HUANG B, FU G, *et al.* Electrochemically modified dissolved organic matter accelerates the combining photodegradation and biodegradation of 17 alpha-ethinylestradiol in natural aquatic environment[J]. *Water Research*, 2018, 137: 251-261.
- [25] ZHU N Y, TANG J, TANG Q L, *et al.* Combined CdS nanoparticles-assisted photocatalysis and periphytic biological processes for nitrate removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 237-245.
- [26] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(18): 8194-8194.
- [27] FU Y B, LIU Z H, SU G, *et al.* Modified carbon anode by MWCNTs/PANI used in marine sediment microbial fuel cell and its electrochemical performance [J]. *Fuel Cells*, 2016, 16(3): 377-383.
- [28] CHENG S A, LOGAN B E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(3): 492-496.
- [29] KUMAR A K, REDDY M V, CHANDRASEKHAR K, *et al.* Endocrine disruptive estrogens role in electron transfer: Bioelectrochemical remediation with microbial mediated electrogenesis [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 104: 547-556.
- [30] HE H, HUANG B, FU G, *et al.* Coupling electrochemical and biological methods for 17 alpha-ethinylestradiol removal from water by different microorganisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 340: 120-129.
- [31] GU L P, HUANG B, LAI C C, *et al.* The microbial transformation of 17 beta estradiol in an anaerobic aqueous environment is mediated by changes in the biological properties of natural dissolved organic matter[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631/632: 641-648.